Beitrag zur Kenntnis

von

Umwandlungsprodukten amidierter Cumarine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Friedrich Furrer
aus Winterthur.

Tübingen
Verlag von Franz Pietzcker
1902.

Von der Fakultät angenommen den 29. Juli 1902.

Druck von Otto Riecker's Buchdruckerei in Tübingen.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr H. Frhr. von Pechmann begonnen.

Während der Krankheit und nach dem Tode meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr H. Frhr. von Pechmann, hatte Herr Professor Dr C. Bülow die Liebenswürdigkeit, die begonnenen Arbeiten zu unterstützen und mit Rat und That beizustehen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr C. Bülow, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und die gütige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Uebersicht.

Seite

Einleitung 5

Zur Nomenclatur 8

Theoretischer und allgemeiner Teil 9

3 Hydrazin β methylumbelliferon bezw.
4 Methyl 7 Oxy 8 hydrazin 1 . 2 benzopyron 9

β Methylumbelliferon 3 diazosulfonsaures Kalium bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 diazosulfonsaures Kalium 1 . 2 benzopyron . . 10

β Methylumbelliferon 3 hydrazinsulfonsaures Kalium bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 hydrazinsulfonsaures Kalium 1 . 2 benzopyron . 11

Hydrazinphenolbasen 12

3 Nitro β methylumbelliferonacetat bezw.
4 Methyl 7 acetoxy 8 nitro 1 . 2 benzopyron 13

3 Amido β methylumbelliferonacetat bezw.
4 Methyl 7 acetoxy 8 amido 1 . 2 benzopyron 13

3 Acetamido β methylumbelliferon bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 acetamido 1 . 2 benzopyron 13

3 Amido β methylumbelliferonmethylaether bezw.
4 Methyl 7 methoxy 8 amido 1 . 2 benzopyron 14

β Methylumbelliferon 3 hydrazinchlorhydrat 14

dto. -sulfat 16

dto. -oxalat 16

dto. -platinchlorhydrat 17

dto. -pikrat 17

dto. -acetylderivat 18

dto -benzoylderivat 18

β Methylumbelliferon 3 benzalhydrazon bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 benzalhydrazon 1 . 2 benzopyron 19

β Methylumbelliferon 4 acetat 3 benzalacetylhydrazon bezw.
4 Methyl 7 acetoxy 8 benzalacetylhydrazon 1 . 2 benzopyron . . 19

β Methylumbelliferon 3 salicylhydrazon bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 salicylhydrazon 1 . 2 benzopyron 20

β Methylumbelliferonacetat 3 salicylacetathydrazon bezw.
4 Methyl 7 acetoxy 8 salicylacetylhydrazon 1 . 2 benzopyron . . 20

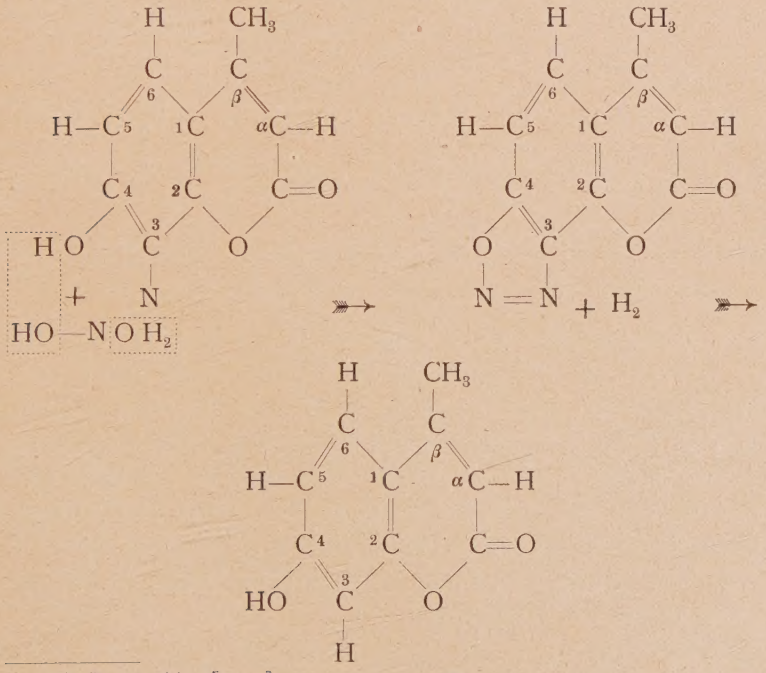
β Methylumbelliferon 3 brenztraubensäurehydrazon bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 brenztraubensäurehydrazon 1 . 2 benzopyron . 21

Seite

β Methylumbelliferon 3 acetaldehydhydrazon bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 acetaldehydhydrazon 1 . 2 benzopyron 21
3 Chlor β methylumbelliferon bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 chlor 1 . 2 benzopyron 22
3 . 4 Dioxy β methylcumarin bezw.
4 Methyl 7 . 8 dioxy 1 . 2 benzopyron 22
β Methylumbelliferon 3 diazoimid bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 diazoimid 1 . 2 benzopyron 24
β Methylumbelliferon 3 nitrosohydrazin bezw.
4 Methyl 7 oxy 8 nitrosohydrazin 1 . 2 benzopyron 24
4 Dimethylamido β methylcumarin bezw.
4 Methyl 7 dimethylamido 1 . 2 benzopyron 26
4 Dimethylamido 3 nitro β methylcumarin bezw.
4 Methyl 7 dimethylamido 8 nitro 1 . 2 benzopyron 26
4 Dimethylamido 3 amido β methylcumarin bezw.
4 Methyl 7 dimethylamido 8 amido 1 . 2 benzopyron 26
4 Dimethylamido 3 acetylamido β methylcumarin bezw.
4 Methyl 7 dimethylamido 8 acetylamido 1 . 2 benzopyron . . . 27
4 Dimethylamido 3 amido β methylcumarin-azoacetessigester bezw.
4 Methyl 7 dimethylamido 8 amido-azoacetessigester 1 . 2 benzopyron 28
3 [4 Dimenthylamido 3 amido β methylcumarinazo] 1 phenyl 3 methylpyrazolon bezw.
4 Methyl 7 dimethylamido 8 amidoazo 1 phenyl 3 methylpyrazolon-1 . 2 benzopyron 28
Experimenteller Teil 30
β Methylumbelliferon 3 diazosulfonsaures Kalium 30
β Methylumbelliferon 3 hydrazinchlorhydrat 31
β Methylumbelliferon 3 benzalhydrazon 32
β Methylumbelliferonacetat 3 benzalacetylhydrazon 33
β Methylumbelliferon 3 salicylhydrazon 34
β Methylumbelliferonacetat 3 salicylacetathydrazon 35
β Methylumbelliferon 3 brenztraubensäurehydrazon 35
3 Chlor β methylumbelliferon 36
β Methylumbelliferon 3 diazoimid 37
4 Dimethylamido 3 amido β methylcumarin 38
4 Dimethylamido 3 acetylamido β methylcumarin 40
4 Dimethylamido 3 amido β methylcumarinazoacetessigester . . 40
3 [4 Dimethylamido 3 amido β methylcumarinazo] 1 phenyl 3 methylpyrazolon 41

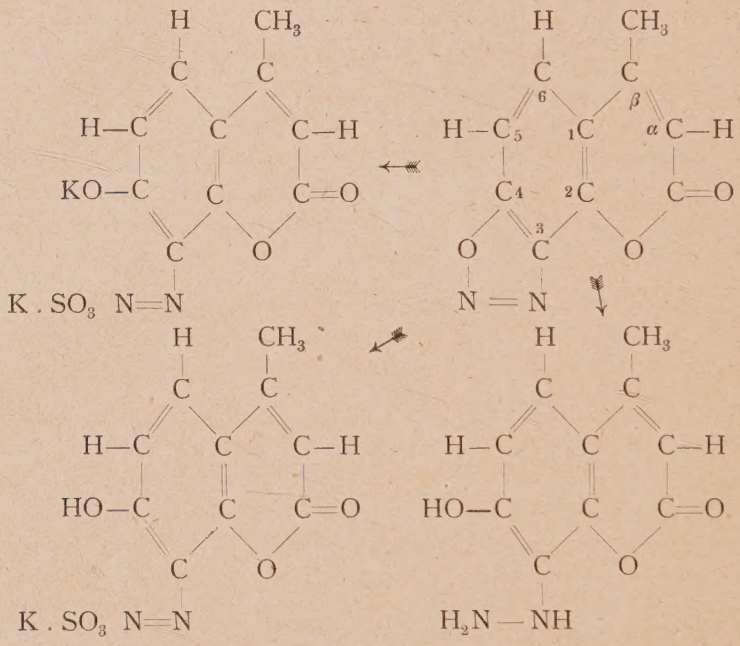
Einleitung.

H. v. Pechmann und J. Obermiller [1]) haben die Diazoverbindung des 3 Amido-β-methylumbelliferon als β-Methylcumarin 3.4 diazooxyd charakterisiert und gleichzeitig bewiesen, dass man durch Kochen der obigen Verbindung nicht zum erwarteten 3.4 Dioxy-β-methylcumarin gelangt, sondern direkt β-Methylumbelliferon, neben anderen Zersetzungs- bezw. Kupplungsprodukten, entsteht. Es wird demnach die Diazogruppe nicht durch Hydroxyl, sondern durch ein Wasserstoffatom substituiert.



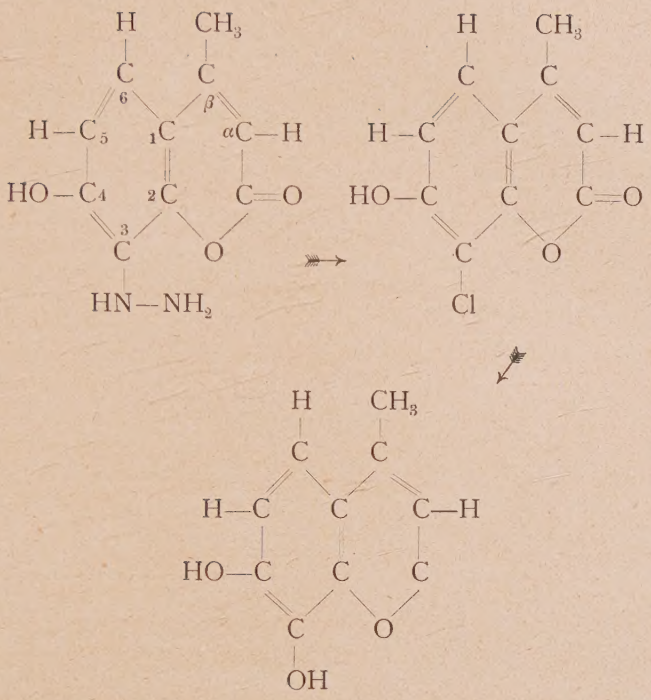
[1]) B. 34, 660. [1901].

Anschliessend an obige Untersuchungen zeigten sie, dass durch Einwirkung von Mono- und Dialkalisulfite auf β-Methylcumarin 3.4 diazooxyd Additionsprodukte entstehen und dass andererseits Reduktionsmittel ein Hydrazin erzeugen, dessen annormale Eigenschaften zu weiteren diesbezüglichen Studien ermunterten.



Meine Aufgabe bestand nun darin, letzteren Körper näher zu untersuchen, Derivate desselben darzustellen und zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, nach L. Gattermann und R. Hölzle [1]) durch Einwirkung von Kupfervitriol auf β-Methylumbelliferon 3 Hydrazinchlorhydrat zu dem 3 Chlor-β-methylumbelliferon zu gelangen und durch nachträgliche gelinde Verseifung des letzteren Körpers, dennoch über die Diazoverbindung, aber auf diesem indirekten Wege, 3.4 Dioxy-β-methylcumarin zu erhalten.

[1]) B. 25, 1074 [1892].

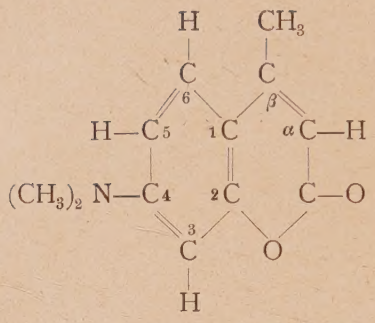


Das obige Problem konnte auf Grund der allzugrossen Zersetzlichkeit des 4 Oxy 3 hydrazin-β-methylcumarin bezw. 3 Hydrazin β-methylumbelliferon nur teilweise gelöst werden.

Dagegen liess die bedeutend grössere Beständigkeit der sogen. basischen Cumarine, im Vergleich zu den Oxycumarinen, erwarten, dass die Einwirkung von salpetriger Säure und die Reduktion der dadurch gewonnenen Substanzen zu beständigeren Derivaten führen werde. Als Ausgangsmaterial wurde das von H. v. Pechmann und Max Schaal [1]) dargestellte 4 Dimethylamido β-methylcumarin verwendet.

---

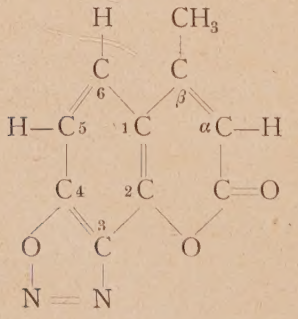
[1]) B. 32, 3690 [1899].

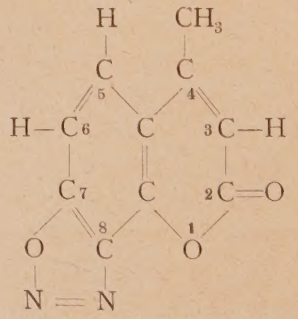


Dasselbe enthält an Stelle des Hydroxyl eine vollständig substituierte Amidogruppe und war somit jede Nebenreaktion von vorhinein ausgeschlossen.

Zur Nomenclatur.

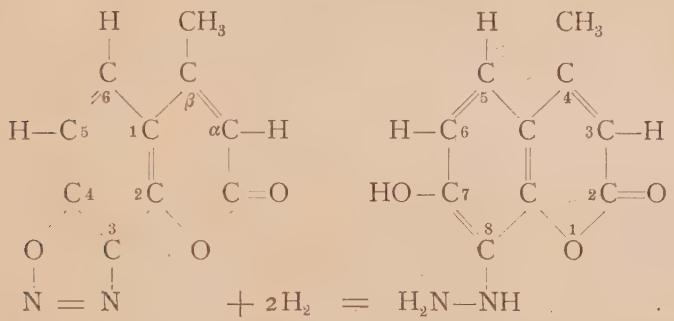
H. v. Pechmann und seine Schüler haben zur Bezeichnung ihrer zahlreichen Cumarinderivate die alten gewohnten Namen beibehalten, während andere Forscher damit in Zusammenhang stehende Verbindungen als Benzopyrone bezeichnet und somit den Beschlüssen der Genfer Nomenclatur-Kommission gerecht worden sind. Um sowohl die erforderliche Einheitlichkeit als auch den Zusammenhang mit den früheren Publikationen zu ermöglichen, werde ich in der Folge beide Bezeichnungen anführen. β-Methylumbelliferon 3.4 diazooxyd wäre somit nach der neueren Schreibweise als 4 Methyl 7.8 diazooxyd 1.2 benzopyron zu bezeichnen.





Theoretischer und allgemeiner Teil.

3 Hydrazin β methylumbelliferon bezw. 4 Methyl-7 oxy-8 hydrazin 1.2 benzopyron.



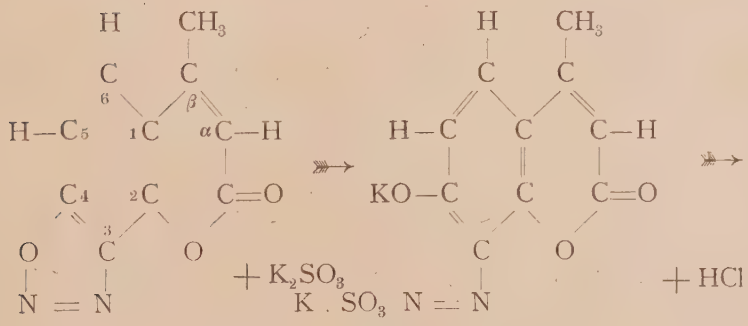
Die nächstliegende Methode zur Reduktion des β Methylcumarin 3.4 diazooxydes zu 3 Hydrazin-β methylumbelliferon wäre diejenige von V. Meyer und Lecco [1]) mittelst Zinnsalz und Salzsäure und thatsächlich ist sie auch in diesem Falle anwendbar. Das sich hierbei bildende, in Salzsäure schwer, aber im warmen Wasser leicht lösliche Zinndoppelsalz wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, wodurch zunächst das β Methylumbelliferon 3 hydrazinchlorhydrat in Lösung geht und dann durch Eindampfen in fester Form erhalten werden kann. Da es aber gegen Hitze und Oxydationsmittel sehr empfindlich ist, so musste entweder im Vacuum, oder im Wasserstoff- oder im Schwefelwasserstoffstrome gearbeitet werden und dennoch war es nicht möglich, die im Verhältnis zur Concentration immer zunehmende Zersetzung hintanzuhalten. Man musste daher, um grössere Mengen des ge-

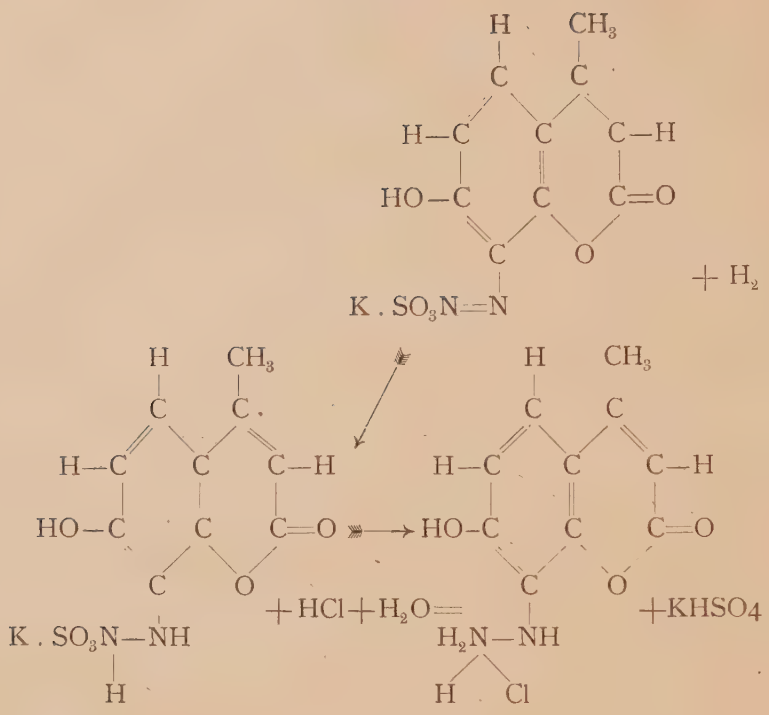
[1]) B. 16, 2976 [1883].

suchten Körpers in fester Form zu erhalten, einen anderen Weg einschlagen. Arbeitet man nach der Methode von Emil Fischer [1]), so gelangt man auch hierbei nicht zum Ziele, weil infolge der Unbeständigkeit des Hydrazinsulfonsauren Salzes beim Abspalten der Sulfogruppe mittelst Salzsäure in der Hitze, eine weitergreifende Zersetzung stattfindet. Ferner ist eine hierbei übliche Abscheidung der freien Base mittelst Natronlauge bei vorliegender Verbindung ausgeschlossen, weil sich das β Methylumbelliferon 3 hydrazin schon in der Kälte mit Alkali zersetzt, indem sich sofort Stickstoff abspaltet. Uebersättigt man andererseits die wässrige Lösung des β Methylumbelliferon- 3 hydrazinchlorhydrates mit Natriumacetat, so fällt ein roter, schmieriger Körper aus, welcher keine Hydrazineigenschaften mehr besitzt. Demzufolge war nur dann die Möglichkeit vorhanden, zum β Methylumbelliferon- 3 hydrazinchlorhydrat zu gelangen, wenn es einerseits möglich war, den ganzen Prozess in der Kälte durchzuführen, andererseits die Concentration so einzuhalten, dass der grösste Teil des zu gewinnenden Hydrazinchlorhydrates direkt aus einem Lösungsmittel in der Kälte abgeschieden werden konnte. Dies gelang mir folgendermassen: Das lufttrockene β Methylcumarin 3.4 diazooxyd wird mit einer koncentrierten wässrigen Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium angeteigt, nach ca. 5 Minuten tritt Reaktion ein und das sich hierbei bildende neutrale β Methylumbelliferon 3 diazosulfonsaure Kalium scheidet sich aus der ursprünglich dunkelroten Lösung in gelbroten Nädelchen ab. Ohne zu filtrieren, wird nach $^1/_2$ Stunde die berechnete Menge koncentrierte Salzsäure hinzugefügt, wodurch sich sofort das gelbe, saure β Methylumbelliferon 3 diazosulfonsaure Kalium bildet, welches nun mit Leichtigkeit in der Kälte mittelst Essigsäure und Zinkstaub reduziert werden kann. Anfänglich tritt teilweise Lösung ein, bald aber beginnt die Entfärbung und gleichzeitig scheidet

[1]) A. 190, 67 [1878].

sich dann das β Methylumbelliferon 3 hydrazinsulfonsaure Salz als grauweise Masse ab. Da es indessen ungemein empfindlich gegen Oxydationsmittel ist, so gelang es mir nicht, den Körper unzersetzt zu trocknen. Um nun zum β Methylumbelliferon- 3 hydrazinchlorhydrat zu kommen, wird direkt in das Reduktionsgemenge, bei starker Kühlung von aussen, nach und nach konzentrierte Salzsäure eingetragen, bis die Gasentwicklung beendigt und alles in Lösung gegangen ist. Kurz hierauf scheidet sich das Hydrazinchlorhydrat in grauweissen Flocken aus; nach 2 Stunden wird filtriert, mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen, gut ausgequetscht und auf Thon im Dunkeln und ohne Wärmezufuhr getrocknet. Dabei ist die Mithülfe von wasserentziehender Mittel [Exsicatoren mit konzentrierter Schwefelsäure] ausgeschlossen, weil sonst Chlorwasserstoff abgespalten und dadurch eine noch raschere Zersetzung eingeleitet würde. Zur Entfernung der eingeschlossenen anorganischen Bestandteile wird das lufttrockene Hydrazinchlorhydrat in Alkohol gelöst und mittelst gasförmiger gut getrockneter Salzsäure wieder abgeschieden.



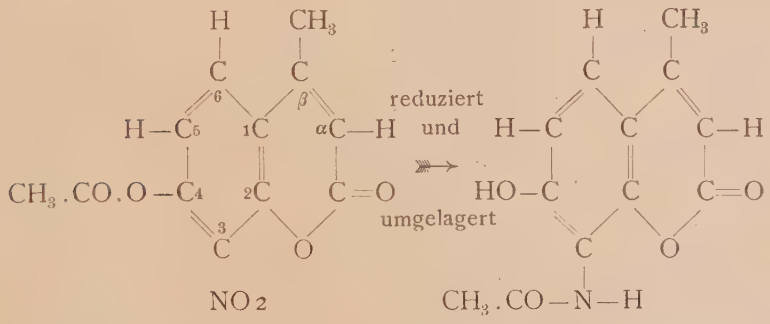


H. Reisenegger [1]) hatte s. Z. versucht, mittelst der bekannten Methode diverse Hydrazinphenolbasen zu isolieren, aber mit negativem Erfolge. Um das zu erklären, verglich er z. B. die Amidophenole mit Anilin, und schliesst, da die ersteren gegen Oxydationsmittel viel empfindlicher sind als letzteres, dass die Hydrazinphenole, wenn überhaupt herstellbar, auch sehr unbeständige Körper sein würden. Anders verhalten sich die Aether. So ist z. B. das Anisidin gegen Oxydationsmittel verhältnismässig sehr widerstandsfähig, weshalb auch aus ihm das entsprechende Hydrazinderivat als gut krystallisierende und haltbare Verbindung hergestellt werden konnte.

[1]) A. 221, 314 [1883].

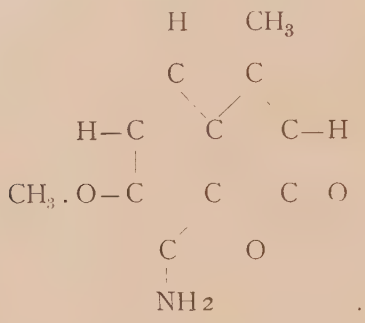
H. v. Pechmann und C. Duisberg [1]) haben gezeigt, dass das β Methylumbelliferon bezw. 4 Oxy-β methylcumarin durch Einwirkung von verdünnter kochender Natronlauge gespalten wird in Resorcin, während es H. v. Pechmann und Max Schaal [2]) nicht gelang, auch bei Anwendung energischerer Mittel, das 4 Dimethylamido-β methylcumarin zu zerlegen. Aus diesen Gründen war vorauszusehen, dass das 3 Hydrazin-β methylumbelliferon bezw. 4 Oxy- 3 hydrazin-β methylcumarin, als ein Analogon der Hydrazinphenole und als Träger einer freien Hydroxylgruppe, von ganz geringer Beständigkeit sein werde.

Ferner haben H. v. Pechmann und J. Obermiller [3]) nachgewiesen, dass durch Reduktion des 3 Nitro-β methylumbelliferonacetat nicht das erwartete 3 Amido-β methylumbelliferonacetat, sondern infolge Umlagerung 3 Acetamido-β methylumbelliferon entsteht, wodurch also die Verwendung des im Hydroxyl acetylierten Umbelliferonderivates zur Herstellung des entsprechenden Hydrazins, Mangels einer freien Amidogruppe direkt ausgeschlossen war. Möglicherweise gelangt man besser zum Ziele, wenn man den von H. v. Pechmann und J. Obermiller [4]) dar-



[1]) B. 16, 2119 [1883].
[2]) B. 32, 3690 [1899].
[3]) B. 34, 660 [1901].
[4]) B. 34, 660 [1901].

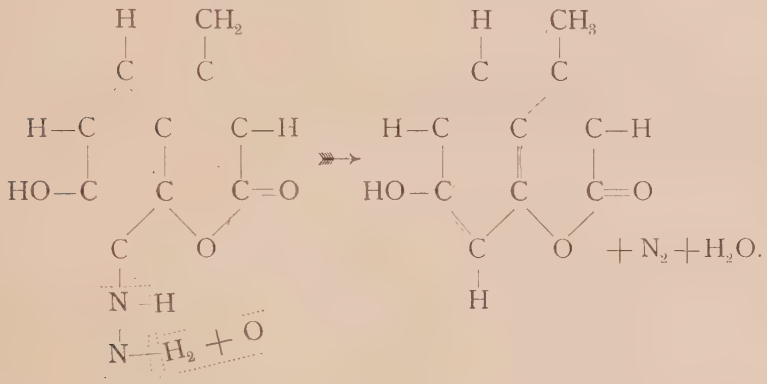
gestellten 3 Amido-βmethylumbelliferonmethylaether als Ausgangsmaterial verwendet.



Das Studium dieses Körpers wurde aber gleichzeitig von anderer Seite in Angriff genommen und konnte daher zu meiner Untersuchung nicht herangezogen werden.

Das β Methylumbelliferon 3 hydrazinchlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und zeigt alle typischen Eigenschaften der bekannten Hydrazine. So reduziert es z. B. alkalische Kupferlösung, ammoniakalische Silberlösung, wird durch Eisenchlorid schon in der Kälte gespalten, indem Stickstoff entweicht, eine Reaktion, welche bei Anwendung von Kupfervitriol erst beim gelinden Erwärmen eintritt. In allen Fällen erhält man β Methylumbelliferon. Versetzt man eine wässrige Auflösung des β Methylumbelliferon- 3 hydrazinchlorhydrates mit Alkali, so wird die ursprüngliche farblose und zunächst nicht fluorescierende Lösung nach und nach gelb, dann orange, rot bis bordeaux, wobei eine immer stärker zunehmende blaurote Fluorescenz auftritt, während sich gleichzeitig Stickstoff entwickelt. Die Fluorescenz verschwindet, die Gasentwicklung hört nach einigen Stunden auf und es bleibt zurück eine dunkelbraune Lösung, welche mit Säure neutralisiert in gelbbraun umschlägt. Aus nicht zu verdünnter Lösung fällt beim Ansäuern ein rotbrauner Körper aus, welcher durch Umlösen in Alkali, entfärben mit Tierkohle und ausfällen mit Säure gereinigt, aber aus den

bekannten Lösungsmitteln nicht in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Auf Grund der Fluorescenzerscheinung und Stickstoffabspaltung dürfte sich vorübergehend β Methylumbelliferon gebildet haben, welches dann durch weitergehende Zersetzung in nicht mehr nachweisbare Spaltungsprodukte übergegangen sein dürfte.



Kocht man eine wässrige Lösung des β Methylumbelliferon 3 hydrazinchlorhydrates unter Rückfluss, so erfolgt in kurzer Zeit starke Gasentwicklung und es scheidet sich allmählig ein amorpher Körper aus, während ein kleinerer Teil aus dem Filtrat ausgeäthert werden kann. Derselbe konnte aber aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden, desgleichen gelang es nicht, die eventuell entstandenen Zersetzungsprodukte durch die entsprechenden Reagenzien festzustellen. Die Bildung der β Methylumbelliferon- 3 diazosulfonsauren und 3 hydrazinsulfonsauren Salze wurde bereits beschrieben. Versetzt man die wässrige Lösung des Hydrazinchlorhydrates mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat in der Kälte, so scheidet sich ein harziger, rotbrauner Körper aus, welcher nicht krystallisiert bezw. analysenrein erhalten werden konnte. Verwendet man aufgeschlemmtes Baryumcarbonat zur Abstumpfung der Säure, so tritt auch hierbei Zersetzung ein. Aus dem Gemenge können mittelst

Aether geringe Mengen der freien Base extrahiert werden, allein gleichzeitig mit der Verdunstung findet auch Zersetzung des Hydrazins statt. Leitet man andererseits in den hydrazinhaltigen Aether trockene, gasförmige Salzsäure, so fällt das in Aether unlösliche Chlorhydrat aus. Da aber bereits bei der Abstumpfung der Salzsäure sich teilweise Zersetzung nicht vermeiden liess, so bestehen sowohl die aus dem Salz gewonnene freie Base, als auch das Chlorhydrat aus einem Gemenge der gesuchten Substanz mit deren Zersetzungsprodukten. Trocknet man, so nehmen letztere noch zu, so dass die Stickstoffanalysen des salzsauren Salzes immer zu wenig Stickstoff ergaben. Dabei bewegen sich die gefundenen Mengen innerhalb grosser Grenzen und weil sie ausserdem nicht einmal von derselben Substanz konstant befunden wurden, so können auch aus den gefundenen Werten keine Schlüsse gezogen werden. Versetzt man eine alkoholische Auflösung des Hydrazinchlorhydrates mit soviel Aether, dass eben Trübung auftreten will, so erhält man eine geringe krystallinische Ausscheidung, die aber auch bei der vorsichtigsten Behandlung sich nach und nach zersetzt.

Nach alledem, trotz grössten Aufwänden von Zeit und Mühe, gelang es mir nicht, das Hydrazin oder dessen Chlorhydrat in analysenreiner Form zu erhalten. Es wurde deshalb versucht, zum Sulfat zu gelangen, indem man: 1. Die konzentrierte wässrige Lösung mit Natriumsulfat versetzte; 2. die mit der berechneten Menge Alkali hergestellte gekühlte Lösung der Base durch Zufügen von verd. Schwefelsäure in das entsprechende Salz umsetzte; 3. zur ätherischen Lösung der freien Base vorsichtig Schwefelsäure zufügte. Bei allen diesen Methoden bildeten sich gelbbraune Flocken, welche auf Thon gestrichen sich sofort dunkler färbten und keine Hydrazinreaktion mehr gaben. Das Sulfat ist demnach im Vergleich zum Chlorhydrat noch zersetzlicher.

Das Oxalat wurde versucht darzustellen: 1. indem die konzentrierte wässrige kalte Lösung des Hydrazinchlorhydrates

mit der berechneten Menge einer kalt gesättigten Ammoniumoxalatlösung versetzt wurde, nach ca. $^1/_4$ Stunde scheidet sich hierbei ein krystallisierter, weisser Körper aus, welcher aber, noch in der Lösung suspendiert, sofort rot wird, beim Zufügen von wenig wässriger schwefliger Säure die weisse Farbe beibehält, auf Thon gestrichen und an der Luft getrocknet, nach und nach dunkler wird, und vollständig trocken keine Hydrazinreaktionen mehr zeigt. Die Zersetzung lässt sich selbst bei Anwendung eines roten Exsicators und auch im Wasserstoffstrom etwas verzögern, aber nicht vermeiden; 2. indem die ätherische hydrazinhaltige Lösung mit Oxalsäure versetzt wurde. Ergebnis wie oben.

Die Darstellung des Platinchlorwasserstoffsauren Hydrazin scheiterte an dem Umstande, dass das Hydrazinchlorhydrat in kalter Salzsäure unlöslich ist, beim Erwärmen aber Zersetzung eintritt. Zur Darstellung des Hydrazinpikrates wurde: 1. die alkoholische Lösung des Hydrazinchlorhydrates mit der berechneten Menge alkoholischer Pikrinsäure versetzt; 2. der konzentrierten wässrigen Lösung des Hydrazinchlorhydrates die berechnete Menge einer wässrigen Lösung von Pikrinsaurem Natrium hinzugefügt; 3. die hydrazinhaltige ätherische Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. In allen 3 Fällen, bei Nr. 3 erst nach teilweiser Verdunstung des Aethers fielen krystallinische gelbe Körper aus, welche aber versch. Schmelzpunkte, soweit nicht vorzeitige Zersetzung eingetreten, aufwiesen. Ihr Stickstoffgehalt war von sehr wechselnder Menge, aber immer einige Prozente zu niedrig. Weiteres Umkrystallisieren vergrösserte den Fehler. In Anbetracht der stark oxydierenden Eigenschaften der Pikrinsäure einerseits, und des gegen Oxydationswirkung sehr empfindlichen Hydrazins andererseits, wäre in diesem Falle die Unbeständigkeit und die dadurch bedingte unmögliche Isolierung des reinen Pikrates leicht zu erklären.

Zufolge der grossen Empfindlichkeit des Hydrazin gegen Natron- und Kalilauge wurde, um dennoch nach der Schot-

ten-Baumann'schen Methode [1]) ein Acetylderivat des β Methylumbelliferon 3 hydrazin zu erhalten, das eine Mal in ammoniakalischer und das andere Mal in Pyridinlösung gearbeitet. Da man aber auch hierbei zu keinem Resultate gelangte, so wurde die modifizierte Methode von A. Verley und Fr. Bölsing [2]), indessen auch hier mit negativem Erfolge angewandt. Zur Darstellung des Benzoylderivates wurde wie oben verfahren. Ich erhielt hierbei sofort einen krystallinischen, schwer löslichen Körper, welcher leicht umkrystallisiert werden konnte. Ein einheitlicher Körper liess sich auch hier nicht erhalten; die Stickstoffbestimmungen fielen immer zu niedrig aus.

Anm. Da starke Basen, infolge der Alkaliempfindlichkeit, ausgeschlossen, wurde versuchsweise mit Pyridin als Bindemittel gearbeitet, trotzdem G. Minunni und Andere B. 26 R. 54 gezeigt haben, dass sowohl Benzoylchlorid als auch Acetylchlorid mit Pyridin reagieren unter Bildung von Additionsprodukten, welche dann durch Wasser wieder in Pyridin und Säureanhydride zerlegt werden, welche somit die Bildung bezw. Reindarstellung der gewünschten Ester verzögern oder auch ganz verhindern. Das entstehende Essigsäureanhydrid oder auch das direkt hierzu verwendete, besitzt noch den weiteren Nachteil, dass es sich zu Dehydracetsäure condensiert.

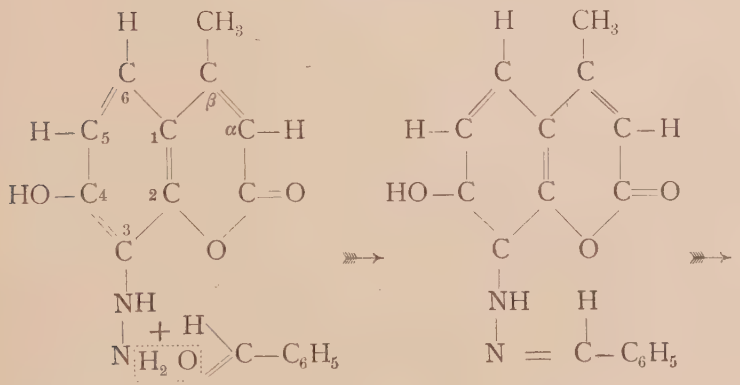
Die Einführung eines Alkyls in das Phenolhydroxyl des β Methylumbelliferon- 3 hydrazin wurde in Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit des Ausgangsmateriales gegen Wärme und Alkalien nicht erst versucht.

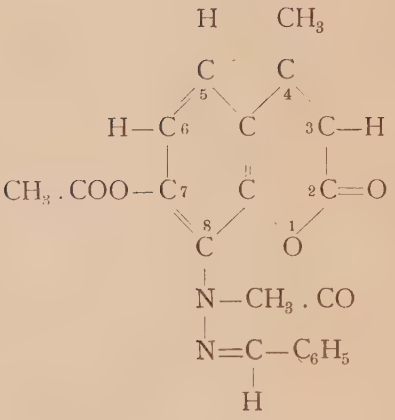
Während es, wie die vorstehend beschriebene Versuche gezeigt haben, nicht möglich war, weder das freie β Methylumbelliferon- 3 hydrazin und seine Salze, noch Acetyl- und Benzoylderivate in für Analysen reiner Form zu erhalten, so gelingt es dem entgegen indessen verhältnismässig leicht,

[1]) B. 19, 3218 [1886].
[2]) B. 34, 3354 [1901].

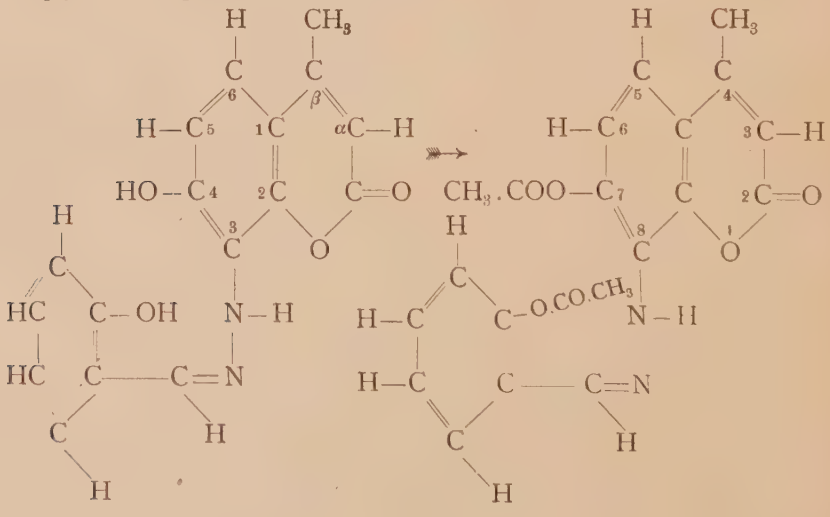
reine Condensationsprodukte des Hydrazins mit Aldehyden und Ketonen darzustellen.

Versetzt man die kalte wässrige Lösung des wie oben dargestellten rohen Hydrazinchlorhydrates mit Benzaldehyd und hierauf mit etwas Essigsäure und Natriumacetat im Ueberschuss, so fällt nach kurzer Zeit ein gelber, krystallinischer Körper aus, welcher durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt und sowohl wegen seiner analytisch ermittelten Zusammensetzung, als auch seines Verhalten wegen als β Methylumbelliferon- 3 benzalhydrazon bezw. 4 Methyl- 7 oxy- 8 benzalhydrazon- 1.2 benzopyron aufgefasst werden muss. Erwärmt man obige Verbindung mit Essigsäureanhydrid bis Lösung eingetreten, so fällt beim Eingiessen in Wasser bezw. Ausschütteln der Säure der unveränderte Körper wieder aus. Führt man dagegen die Operation unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat aus, so erhält man ein Diacetylderivat, welches als β Methylumbelliferon- 4 acetat- 3 benzalacetylhydrazon bezw. als 4 Methyl- 7 acetoxy- 8 benzalacetylhydrazon- 1.2 benzopyron anzusehen ist.

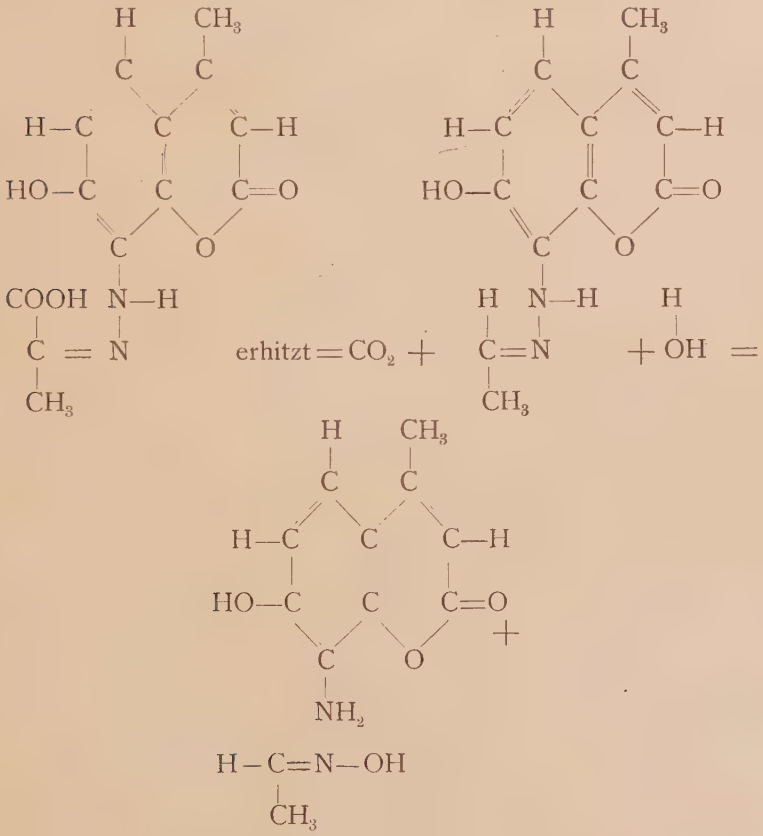




Gleicherweise wurde mit Salicylaldehyd ein β Methyl-umbelliferon- 3 salicylhydrazon bezw. 4 Methyl-7 oxy- 8 salicylhydrazon- 1.2 benzopyron erhalten, welches durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein Diacetylderivat übergeht, das auf Grund seiner analytisch ermittelten Zusammensetzung als β Methyl-umbelliferonacetat- 3 salicylacetathydrazon bezw. 4 Methyl- 7 acetoxy- 8 salicylacetathydrazon- 1.2 benzopyron aufgefasst werden muss.



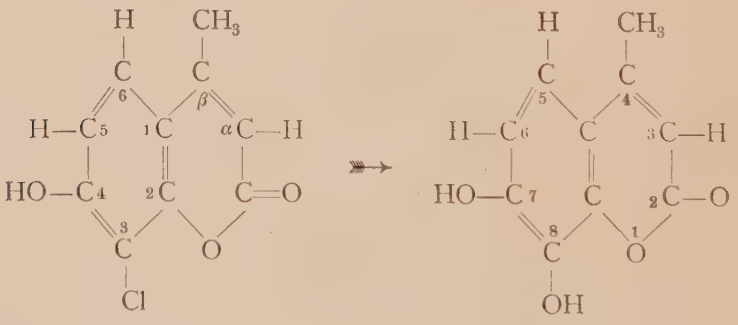
Brenztraubensäure liefert mit β Methylumbelliferon- 3 hydrazin ein β Methylumbelliferon- 3 brenztraubensäurehydrazon bezw. 4 Methyl- 7 oxy- 8 brenztraubensäurehydrazon- 1.2 benzopyron, welches durch längeres Erhitzen mittelst Wasser unter Rückfluss Kohlensäure abspaltet. Dementsprechend wird sich hierbei β Methylumbelliferon- 3 acetaldehydhydrazon- 1.2 benzopyron bezw. 4 Methyl- 7 oxy- 8 acetaldehydhydrazon- 1.2 benzopyron bilden, wobei aber gleichzeitig eine hydrolytische Spaltung vor sich gehen muss, denn Analyse, Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten des Reaktionsproduktes weisen auf 3 Amido- β methylumbelliferon hin.



Durch Condensation von 3 Hydrazin- β methylumbelliferon mit Acetaldehyd einerseits und Aceton andererseits, in oben angeführter Art und Weise, erhält man anfänglich gelbliche Condensationsprodukte, die sich aber sofort in dunkle, harzartige Körper verwandeln und hieraus nicht in reiner Form erhalten werden konnten.

Versucht man aus den obigen Hydrazonen durch Kochen mit Salzsäure die Komponenten wieder zu regenerieren, so gelingt das nicht, eine Thatsache, die an Hand der bekannten Zersetzlichkeit des β Methylumbelliferon- 3 hydrazinchlorhydrates leicht zu erklären ist.

Lässt man die heisse, wässrige, mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung des β Methylumbelliferon- 3 hydrazinchlorhydrates in eine konzentrierte kochende Kupfervitriollösung einfliessen, so findet starke Stickstoffentwicklung statt, die blaue Farbe der Lösung schlägt in Grün über und gleichzeitig scheidet sich ein krystallinischer Körper aus. Er ist in Alkali mit rotblauer Fluorescenz löslich und kann am besten aus wenig Pyridin umkrystallisiert werden. Seiner Zusammensetzung und Darstellungsweise zufolge, ist bei dieser Reaktion 3 Chlor- β methylumbelliferon- bezw. 4 Methyl- 7 oxy- 8 chlor- 1.2 benzopyron entstanden. Durch Verseifung dieser Verbindung sollte man zum 3.4 Dioxy- β methylcumarin- bezw. 4 Methyl- 7.8 dioxy- 1.2 benzopyron gelangen können.



Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass sowohl das β Methylumbelliferon als auch seine Derivate beim längeren Kochen mit Alkali Resorcin [1]) abspalten, während schmelzendes Alkali zu Resacetophenon bezw. 2.4 Dioxyacetophenon [2]) führt. Demnach erschienen diese allgemeinen Methoden von vorne herein als unbrauchbar; die Versuche wurden daher mit gelinder wirkenden Mitteln ausgeführt: 1. Chlormethylumbelliferon wurde in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt, Silbernitrat hinzugefügt um Silberoxyd niederzuschlagen und nun das Gemenge unter Rückfluss solange gekocht, bis die blaurote Fluorescenz verschwunden war. 2. Das Chlorderivat wurde in Pyridin gelöst, frisch gefälltes Silberoxyd hinzugegeben und unter Rückfluss gekocht. Die Fluorescenz gieng nicht verloren. 3. Wie oben, aber Chlorderivat und Silberoxyd nur in Wasser suspendiert. 4. Das Chlorderivat wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalkmilch unter Rückfluss gekocht. Es löst sich in Kalkwasser mit blauroter Fluorescenz, die nach längerem Kochen verloren gieng. In allen vier Fällen gelang es mir nicht, hieraus krystallisierbare Körper zu isolieren, ebenso zeigten auch die Lösungen keine der dem 3.4 Dioxycumarin zukommenden Reaktionen.

Da das soeben beschriebene Verfahren nicht zum Ziele führte, versuchte ich deshalb aus dem entsprechenden Diazoimid das 3.4 Dioxycumarin darzustellen auf Grund der von E. Noelting, E. Grandmougin und O. Michel [3]) gemachten Beobachtung, dass in Ortho- und Parastellung negatif substituierte Diazoimide bezw. aromatische Ester der Stickstoffwasserstoffsäure beim Behandeln mit alkoholischem Kali einerseits Stickstoffwasserstoffsäure abspalten und andererseits in Wechselwirkung zu Letzterer ein Hydroxyl in den aromatischen Rest eintritt. Behandelt man β Methylumbelliferon- 3 hydrazinchlorhydrat in wässriger Lösung und in der

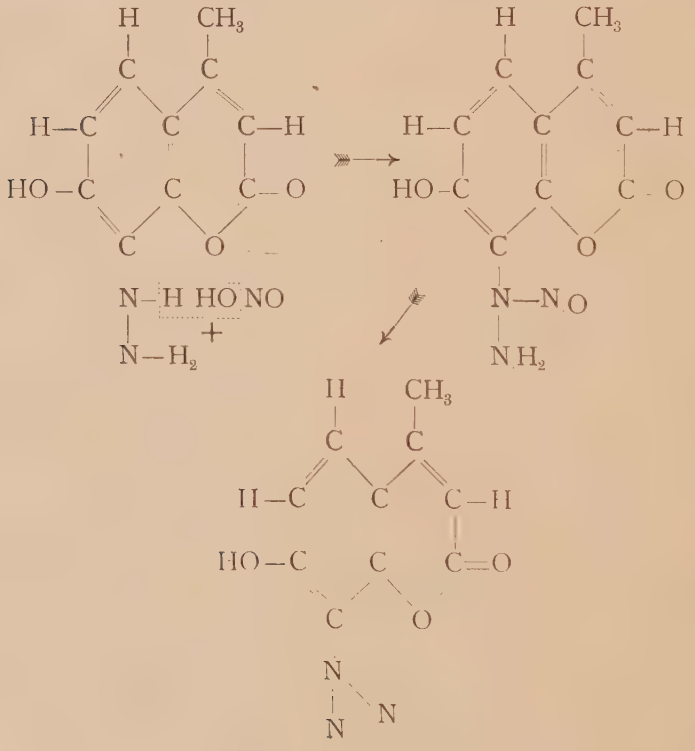
---

[1]) und [2]) B. 16, 2119 [1883].

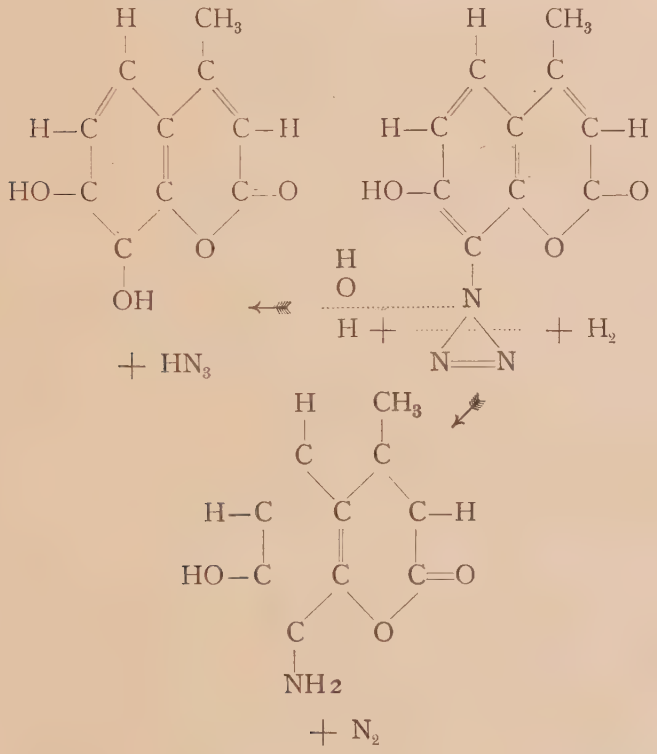
[3]) B. 25, 3328.

Kälte mit Salpetrigersäure, so bildet sich sofort ein gelber krystallinischer Körper, welcher sich an der Luft nach und nach rot färbt. Es wurde deshalb sofort filtriert, kalt in Pyridin gelöst und vorsichtig bis zu beginnender Trübung mit verd. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit bilden sich rotbraune Nadeln, welche filtriert und an der Luft getrocknet sofort analysiert wurden.

Der Analyse und Darstellungsweise zufolge ist hierbei β Methylumbelliferon-3 diazoimid bezw. 4 Methyl-7 oxy-8 diazoimid 1.2 benzopyron entstanden, dementsprechend hat sich das aller Wahrscheinlichkeit nach zuerst gebildete β Methylumbelliferon-3 nitrosohydrazin bezw. 4 Methyl-7 oxy-8 nitrosohydrazin 1.2 benzopyron unter Wasserabspaltung in gewohnter Weise zum Diazoimid umgesetzt.



E. Noelting und seine Mitarbeiter [1]) haben ferner festgestellt, dass alkoholisches Kali sowohl Stickstoffwasserstoff abspaltend als auch gleichzeitig reduzierend auf die betr. Diazomide einwirkt, so dass neben Phenolen immer auch Amidoderivate gebildet werden. Aus dem β Methylumbelliferon- 3 diazoimid würde also gleichzeitig β Methyl- 3.4 Dioxycumarin neben β Methyl- 4 oxy- 3 Amidocumarin entstehen.



Ich gelangte aber auch hierbei zu einem negativen Resultate. Um die vorauszusehende Einwirkung des alkoholischen Kali auf den Cumarinring zu vermeiden, wurden gleichzeitig Abspaltungsversuche mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure vorgenommen. In allen drei Fällen war im Destillat

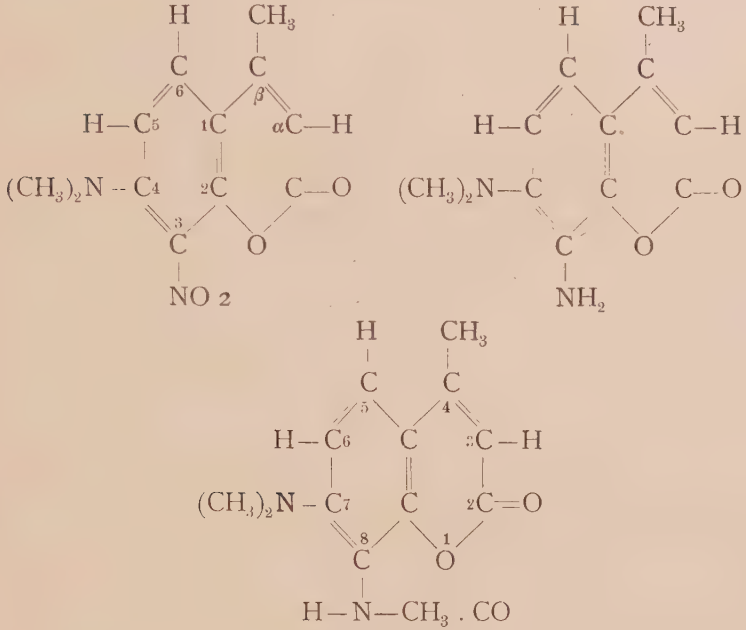
[1]) B. 25, 3328.

Stickstoffwasserstoffsäure nachweisbar, aus dem Rückstand konnte aber kein Dioxycumarin isoliert werden.

Zur Erweiterung der vorstehenden Beobachtungen versuchte ich in das basische 4 Dimethylamido- β methylcumarin bezw. 4 Methyl- 7 dimethylamido 1.2 benzopyron eine Hydrazingruppe einzuführen. Dasselbe wurde nach der Vorschrift von H. v. Pechmann und Max Schaal [1]) in Eisessig nitriert. Versuchsweise ward auch nach der allgemeineren Methode in Schwefelsäure nitriert, und aus der Lösung die Nitroderivate durch Eingiessen in Eiswasser ausgefällt. Hierbei trat aber der Uebelstand auf, dass die sich gleichzeitig bildenden Mono- und Dinitrokörper mittelst fraktionierter Krystallisation nur sehr schwer zu trennen sind, während beim Nitrieren in Eisessig der Dinitrokörper direkt ausfällt, das Mononitroderivat dagegen gelöst bleibt und durch Wasser ausgefällt werden kann. Die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern ist noch nicht festgestellt, wird aber der Amidogruppe benachbart, analog wie in den Oxycumarinen, angenommen. Die Lagerung der substituierten Amidogruppe selbst konnte von oben genannten Forschern in 4 Dimethylamido- β methylcumarin nicht bewiesen werden, da es nicht möglich war, den Körper aufzuspalten. H. v. Pechmann und Otto Schwarz [2]) gelang es dagegen, in dem auf gleiche Art und Weise herstellbaren 4 Amido- β methylcumarin durch Aufspalten die Lage der Amidogruppe festzustellen, woraus ohne weiteres geschlossen werden darf, dass das Dimethylderivat analoge Konstitution besitzt. Durch Reduktion des 4 Dimethylamido- 3? nitro- β methylcumarin mittelst Zinnsalz und Salzsäure gelangt man zum früher noch nicht gewonnenen 4 Dimethylamido- 3? amido- β methylcumarin bezw. 4 Methyl- 7 dimethylamido- 8? amido- 1.2 benzopyron und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf letzteres zum 4 Dimethylamido- 3? acetyl-

[1]) B. 32, 3690 [1899].
[2]) B. 32, 3681 [1899].

amido- β methylcumarin bezw. 4 Methyl- 7 dimethyl-amido- 8? acetylamido- 1.2 benzopyron.

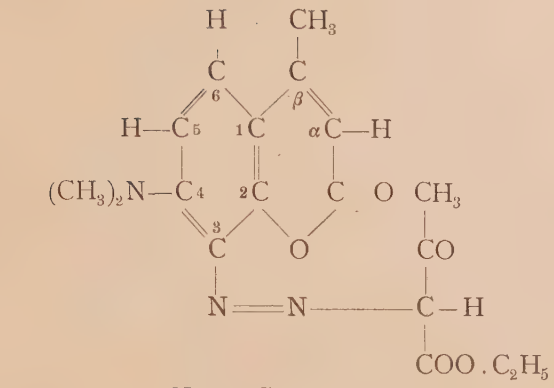


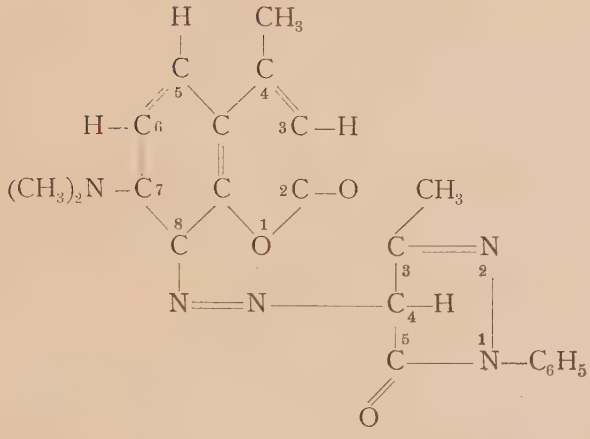
Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die wässrige Lösung des 4 Dimethylamido- 3? amido- β methylcumarin-chlorhydrat erhält man den entsprechenden Diazokörper, welcher alle typischen Diazoreaktionen zeigt und in der Wärme sich als verhältnismässig widerstandsfähig erwies. Um so mehr durfte man erwarten, dass durch Reduktion desselben das entsprechende Hydrazin entstehen werde.

Die Lösung des Diazokörpers wurde zu diesem Zwecke einmal in ein kaltes Gemenge von Zinnsalz und konzentrierter Salzsäure langsam eingetragen, wobei sofort Entfärbung eintrat. Das andere Mal wurde genau nach der Methode von Emil Fischer verfahren. In beiden Fällen erhielt ich ein krystallinisches Produkt, das, mehrmals umkrystallisiert, den gleichen Schmelzpunkt, die gleiche prozentische Zusammensetzung und das nämliche Verhalten wie das Ausgangsmaterial

bezw. 4 Dimethylamido- 3? amido- β methylcumarin besass. Es gelang mir demnach nicht auf diese Art und Weise das gesuchte basische Hydrazin darzustellen. Die Thatsache, dass die Lösung des Diazokörpers sich leicht entfärbte, beweist, dass auf alle Fälle Reduktion eingetreten. Es könnte aber dieselbe durch Umstände, welche vorläufig nicht zu erklären sind, die Reduktion zu weit gegangen sein. Ob es dennoch möglich ist, bei eventueller Anwendung gelinder wirkender Reduktionsmittel zum basischen Hydrazin zu gelangen, wurde nicht näher untersucht. Ich beschränkte mich darauf, aus dem Diazokörper noch zwei charakteristische Derivate desselben darzustellen.

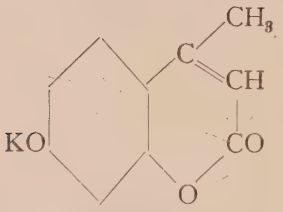
Versetzt man die kalte Lösung des Diazokörpers mit Acetessigester und Natriumacetat, so fällt sofort ein gelber krystallinischer Körper aus, der aus Alkohol in orangeroten Nadeln krystallisiert und auf Grund der analytisch ermittelten Zusammensetzung als 4 Dimethylamido- 3? amido- β methylcumarin- azo-acetessigester bezw. 4 Methyl- 7 dimethylamido- 8? amido-azo-acetessigester 1.2 benzopyron aufgefasst werden muss. Löst man obige Verbindung in heissem Eisessig und fügt hierauf die auf 1 Molecül berechnete Menge Phenylhydrazin hinzu, so fällt sofort ein roter krystallinischer Körper aus, welcher in Eisessig gelöst, beim Erkalten rote, lange, seidenartige Nadeln bildet, die sich beim Trocknen zu einem Vliess vereinigen und deren analytische Zusammensetzung und Darstellungsweise auf ein Pyrazolonderivat hinweisen, und welches als 3[4 Dimethylamido- 3? amido- β methylcumarin azo] 1 phenyl- 3 methylpyrazolon bezw. 4 Methyl- 7 dimethylamido- 8? amido-azo- 1 phenyl- 3 methylpyrazolon- 1.2 benzopyron anzusehen ist.

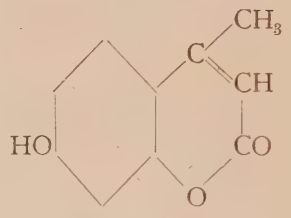




Experimenteller Teil.

β Methylumbelliferon- 3 diazosulfonsaures Kalium.





K—SO_3—N—N K—SO_3—N—N

β Methylumbelliferon- 3.4 diazooxyd wurde nach der Vorschrift von H. v. Pechmann und J. Obermiller [1]) für den jeweiligen Bedarf immer frisch dargestellt und auf Thon unter Lichtabschluss getrocknet. 20 gr 3 Amido- β methylumbelliferon ergaben durchschnittlich 13 gr Diazooxyd. Letztere werden mit 80 cc. einer kalt gesättigten Lösung von neutralem Kaliumbisulfit angeteigt, worauf nach ca. $^1/_4$ Stunde der grösste Teil des roten, neutralen β Methylumbelliferon-3 diazosulfonsaurem Kalium als krystallinischer Körper ausfällt. Durch Filtrieren, umlösen in wenig kaltem Wasser und teilweiser Verdunstung des Lösungsmittels kann das Salz analysenrein erhalten werden. Für die Analyse selbst wurde die bei 100° C. getrocknete Substanz verwendet.

0,5124 gr Substanz gaben 0,2418 gr K_2SO_4
0,2622 gr „ „ 0,1660 gr $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{10}H_6O_6N_2K_2S$: 21,7 % K und 8,9 % S;
Gefunden 21,2 % K „ 8,7 % S.

[1]) B. 34, 660 [1901].

Für die Weiterverarbeitung werden in das suspendierte rote Kaliumsalz 5 cc. konzentrierte Salzsäure eingetragen, worauf sofort das gelbe, saure β Methylumbelliferon- 3 diazosulfonsaure Kalium ausfällt. Zur Reinigung desselben wird filtriert, in möglichst wenig mit Kalilauge versetzten Wasser gelöst, filtriert und in das Filtrat soviel verdünnte Salzsäure hinzugefügt, dass der nächste Tropfen eine bleibende Trübung hervorbringen würde.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0,5112 gr gaben 0,1382 gr K_2SO_4

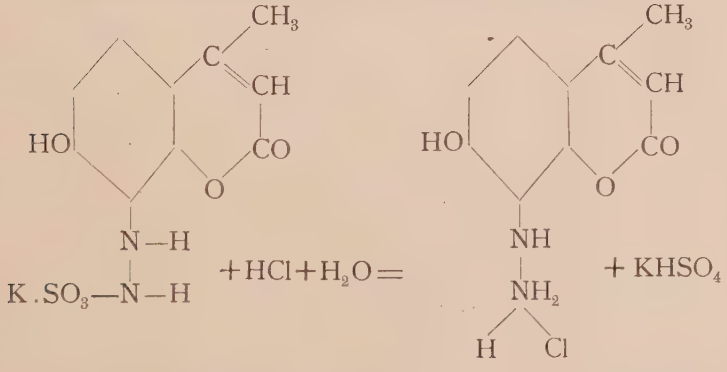
0,2472 gr „ 0,1760 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_7O_6N_2SK$ = K% 12,1; S% = 9,9%;

Gefunden = 11,9%; 9,8%.

Die beiden Salze sind löslich in Wasser, das neutrale leichter als das saure gelbe Salz: Ferner in kaustischen und kohlensauren Alkalien, Eisessig und konzentr. Schwefelsäure, unlöslich in Alkohol, Benzol und Aether. Die heissen wässrigen Lösungen mit Kupfervitriol oder Eisenchlorid versetzt, spalten Stickstoff ab.

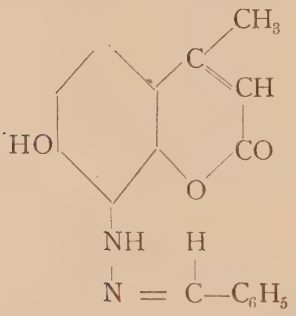
β Methylumbelliferon 3 hydrazinchlorhydrat.



Für die Weiterverarbeitung werden in das suspendierte gelbe, saure β Methylumbelliferon- 3 diazosulfonsaure Kalium 72 cc. Essigsäure 30%ig hinzugefügt und hierauf langsam 10 gr Zinkstaub eingetragen, wobei von aussen gut gekühlt

wird. Ist die Reduktion beendigt, so fällt das gebildete hydrazinsulfonsaure Salz als grauweisse schwammige Masse aus, in welche nun bei sehr starker Kühlung von aussen nach und nach 500 cc. konzentrierte Salzsäure eingerührt werden. Nach 2 Stunden wird das ausgeschiedene Hydrazinchlorhydrat filtriert, mit konzentr. Salzsäure nachgewaschen, gut ausgequetscht und auf Thon bei Lichtabschluss getrocknet. Das lufttrockene Salz wird in absolutem Alkohol gelöst, von ungelösten Beimengungen durch Filtrieren getrennt und hierauf durch Einleiten von gasförmiger, gut getrockneter Salzsäure wieder ausgeschieden, filtriert und auf Thon getrocknet. Ueber das allgemeine Verhalten wurde im ersten Teil berichtet.

β Methylumbelliferon- 3 benzalhydrazon.

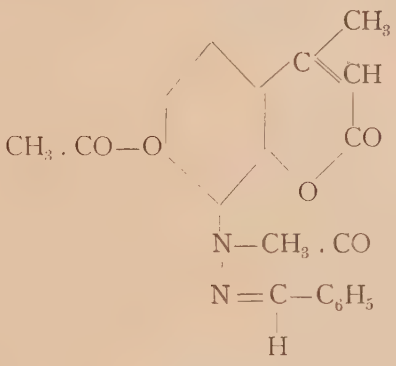


Die Condensationen des β Methylumbelliferon- 3 hydrazinchlorhydrat mit Aldehyden und Ketonen konnten nicht mit den berechneten Mengen ausgeführt werden, da die vorhandene Menge des einen Componenten nur oberflächlich geschätzt werden konnte. Die wässrige Lösung des 5 gr Diazooxyd entsprechenden Hydrazinchlorhydrates wird mit Essigsäure angesäuert, hierauf 3 gr Benzaldehyd hinzugefügt und dann mit einem Ueberschuss von Natriumacetatlösung versetzt. Das ausgeschiedene Hydrazon wird nach 2 Stunden filtriert, getrocknet und für die Analyse 2 mal aus heissem Benzol umkrystallisiert und erhält so gelbe Nädelchen, welche bei 192/3° schmelzen.

0,1326 gr Substanz gaben 0,3368 gr CO_2 und 0,0578 gr H_2O;
0,1368 gr „ „ 12,2 cc N bei 737 mm und 25°.
Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3N_2$: C = 69,4%; H = 4,8%; N = 9,5%;
Gefunden 69,2%; 5,0%; 9,6%.

Das Hydrazon ist löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Ferner in kaust. und kohlens. Alkalien, namentlich in der Wärme. Desgleichen in konz. Schwefelsäure, wird sofort mit Wasser versetzt, so fällt der unveränderte Körper wieder aus, während bei längerer Einwirkung mit Wasser keine Ausscheidung mehr verursacht wird.

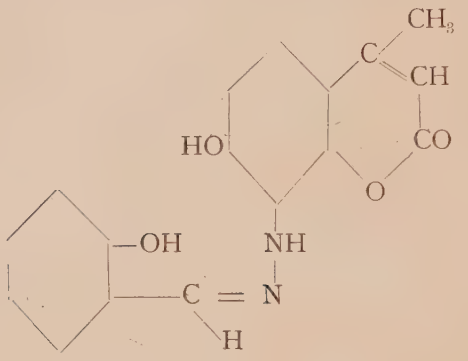
β Methylumbelliferon- 4 acetat- 3 benzalacetyl-hydrazon.



2 gr Benzalhydrazon werden mit 24 gr Essigsäureanhydrid und 2 gr Natriumacetat 1/4 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird durch Ausschütteln mittelst Wasser die überschüssige Säure entfernt; das ausgeschiedene Acetylderivat 2 mal aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weisse längliche Nädelchen, welche bei 178/9° schmelzen.
0,1588 gr Substanz gaben: 0,3868 gr CO_2 und 0,0690 gr H_2O;
0,1476 gr „ „ 10,1 cc N bei 737 m/m und 25°.
Berechnet für $C_{21}H_{18}O_5N_2$: 66,7% C; 4,8% H; 7,4% N.
Gefunden 66,4% C; 4,9% H; 7,4% N.

Das Acetylderivat ist löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, kaust. und kohlensauren Alkalien.

β Methylumbelliferon- 3 salicylhydrazon.



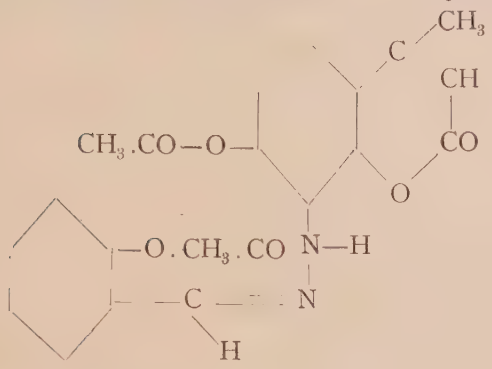
Die wässrige Lösung des 4 gr Diazooxyd entsprechenden Hydrazinchlorhydrates wird mit Essigsäure versetzt, hierauf 3 gr Salicylaldehyd zugefügt und dann mit einem Ueberschuss von Natriumacetatlösung versetzt. Das ausgeschiedene Hydrazon wird sofort filtriert und getrocknet und für die Analyse mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schmutzig gelbe Warzen, welche auf ca 120° erhitzt eine rein gelbe Farbe annehmen und bei 182° schmelzen.

0,1160 gr Substanz gaben : 0,2795 gr CO_2 und 0,0492 gr H_2O.
0,1614 gr „ „ 13,8 cc N bei 734 m/m und 26°.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4N_2$: 65,8% C; 4,5% H; 9,0% N;
Gefunden 65,7% C; 4,7% H; 9,1% N.

Das Salicylhydrazon ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, ferner in kaust. und kohlensauren Alkalien, ebenso in konzentr. Schwefelsäure, aus welcher durch sofortigen Zusatz von Wasser die unveränderte Substanz wieder ausgefällt wird.

β Methylumbelliferon- 4 acetat- 3 salicylacetathydrazon.



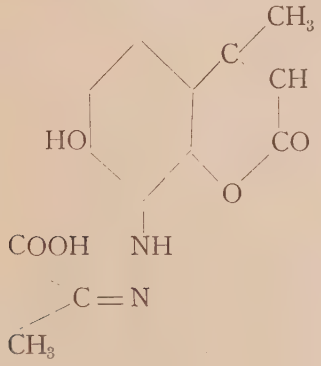
2 gr Salicyhydrazon werden mit 24 gr Essigsäureanhydrid und 2 gr Natriumacetat $^1/_4$ Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird die überschüssige Säure durch Ausschütteln mittelst Wasser entfernt. Das ausgeschiedene Acetylderivat aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weisse, dünne Nädelchen, welche bei 191/2° schmelzen.

0,1240 gr Substanz gaben: 0,2906 gr CO_2 und 0,0534 gr H_2O;
0,1364 gr „ „ 8,8 cc. N bei 739 m/m und 20°.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_6N_2$: 64,0% C; 4,6% H; 7,1% N;
Gefunden 63,9% C; 4,8% H; 7,2% N.

Das Acetylderivat ist löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, desgleichen in konzentr. Schwefelsäure. Unlöslich in Wasser, kaust. und kohlensauren Alkalien.

β Methylumbelliferon- 3 brenztraubensäurehydrazon.



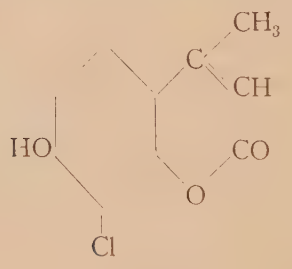
Die wässrige Lösung des 6 gr Diazooxydes entsprechenden Hydrazinchlorhydrates wird mit Essigsäure angesäuert, hierauf 3 gr Brenztraubensäure und wenig Natriumacetatlösung hinzugefügt. Das ausfallende Hydrazon wird aus heissem Alkohol umkrystallisiert, man erhält so gelblich-weisse Nädelchen, welche sich beim Filtrieren zu einem Vliess vereinigen und bei 179/80° schmelzen.

0,1350 gr Substanz gaben : 0,2790 gr CO_2 und 0,0545 gr H_2O;
0,1310 gr „ „ 12,2 cc N bei 739 m/m und 22°.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5N_2$: 56,5 % C; 4,3 % H; 10,1 % N;
Gefunden 56,4 % C; 4,5 % H; 10,1 % N.

Das Hydrazon ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und kochendem Wasser, ferner leicht in kaust. und kohlensauren Alkalien. Beim längern Kochen mit Wasser wird Kohlensäure abgespalten und zugleich tritt Lösung ein. Vergleiche 1. Teil.

3 Chlor β methylumbelliferon.



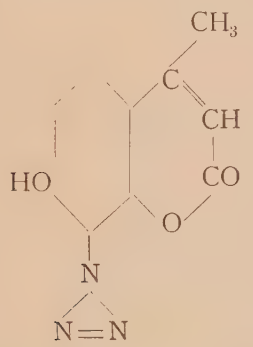
150 gr Kupfervitriol und 150 cc Wasser werden zum Sieden erhitzt, hierzu giesst man nach und nach eine heisse Lösung, welche die 13 gr Diazooxyd entsprechende Menge Hydrazinchlorhydrat in 150 cc. Wasser und 45 cc. Salzsäure konzentriert gelöst, enthält. Es findet starke Stickstoffentwicklung statt, die ursprünglich blaue Lösung wird unter Abscheidung eines gelbbraunen Körpers grün. Nach 1 stündigem Kochen wird abgekühlt, filtriert und das saure Filtrat mehrmals ausgeäthert. Die ausgeschiedene Substanz und der

abgedunstete Aetherauszug wird in Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und für die Analyse 2mal aus Pyridin umkrystallisiert. Man erhält so seidenähnliche, holzfarbige Nadeln, welche sich bei 245° zersetzen, aber erst bei 275/6° schmelzen.

0,2566 gr Substanz gaben 0,1732 gr AgCl.
Berechnet für $C_{10}H_7O_3Cl$: 16,9% Cl; gefunden 16,7%.

Das Chlorderivat ist löslich in Alkohol mit rotblauer Fluorescenz, desgleichen in warmem Eisessig, unlöslich in Benzol und Aether; in Wasser, kaust. und kohlensauren Alkalien löslich mit rotblauer Fluorescenz. Die Fluorescenz geht beim Kochen mit kaust. Alkali verloren, nicht aber mit Natriumcarbonat.

β Methylumbelliferon 3 diazoimid.



Die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung des Hydrazinchlorhydrates wird mit Natriumnitritlösung in der Kälte versetzt, bis freie salpetrige Säure durch Jodkaliumstärkepapier nachweisbar. Es scheidet sich sofort ein gelber krystallinischer Körper aus, welcher auf Thon gestrichen oder gut abgesaugt in kurzer Zeit rot wird. Es wird daher sofort in kaltem Pyridin umgelöst, mit verdünnter Salzsäure soweit neutralisiert, dass keine bleibende Trübung entsteht. Es scheiden sich dann in kurzer Zeit rotbraune Nadeln aus, welche sofort getrocknet und zur Analyse verwendet wurden.

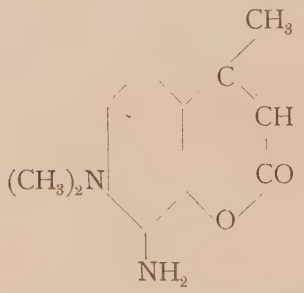
0,1204 gr Substanz gaben: 0,2450 gr CO_2 und 0,0402 gr H_2O
0,1295 gr „ „ 22,4 cc N bei 741 mm und 23°.

Berechnet für $C_{10}H_7O_3N_3$: 55,3% C; 3,2% H; 19,4% N;
Gefunden 55,5% C; 3,7% H; 19,0% N.

In Anbetracht der leicht zersetztlichen Substanz stimmen obige Zahlen leidlich überein.

Das Diazoimid ist löslich in Pyridin, Alkohol und Eisessig, etwas in Wasser, Benzol und Aether, leicht in Natronlauge mit rotblauer Fluorescenz, ebenso in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit Gasentwicklung und rotblauer Fluorescenz.

4 Dimethylamido 3? amido β methylcumarin.



20 gr 4 Dimethylamido 3? nitro β methylcumarin werden langsam eingetragen in eine warme Lösung von 120 gr Zinnsalz, 110 cc konzentrierte Salzsäure und 90 cc Alkohol. Bei zu starker Reaktionswärme wird mit kaltem Wasser gekühlt. Arbeitet man nur mit der halben Menge der Reduktionslösung, so fällt in kurzer Zeit schon in der Wärme das Reaktionsprodukt aus, wodurch die Verarbeitung der weiteren Portionen des Nitrokörpers erschwert wird. Nach Beendigung der Reduktion wird abgekühlt und hierauf unter Kühlung überschüssige Natronlauge zugefügt. Die ausgeschiedene Base wird filtriert, in wenig mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff von der geringen Menge des mitgerissenen Zinnoxydes befreit, das Filtrat einige Zeit erwärmt zur Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasser-

stoffes, und nach dem Erkalten mit Natriumacetatlösung übersättigt, wodurch die freie Base ausgeschieden wird. Für die Analyse wird 2 mal aus heissem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so gelbe, längliche Nädelchen, welche bei 218° schmelzen.

0,1422 gr Substanz gaben: 0,3436 gr CO_2 und 0,0836 gr H_2O;
0,1278 gr „ „ 14,7 cc N bei 736 mm und 16°.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2N_2$: 66,1 % C; 6,4 % H; 12,8 % N;
Gefunden 65,9 % C; 6,6 % H; 13,0 % N.

Die Base ist löslich in Alkohol, Eisessig und Pyridin mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz, schwer löslich in Benzol mit grünblauer Fluorescenz, desgleichen in Aether mit grüner Fluorescenz. Unlöslich in kaust. und kohlensauren Alkalien. In kochendem Wasser etwas löslich, woraus beim Erkalten flimmernde Nädelchen erhalten werden. Die Base löst sich leicht in kalter verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure und erhält man aus entsprechend konzentrierter Lösung die betreffenden Salze, von welchen das Chlorhydrat analysiert und demzufolge, trotz Anwesenheit zweier Amidogruppen, dennoch nur 1 Molekül Säure gebunden wird.

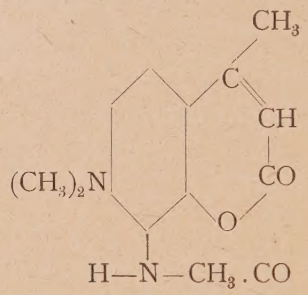
0,2438 gr Substanz gaben 0,1360 gr Agce.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2N_2 . HCl$: 13,9 % Cl;
Gefunden 13,8 % Cl.

Die Base löst sich ferner in heisser überschüssiger Essigsäure, krystallisiert aber sofort aus unter Abspaltung der Säure. Fehling'sche Lösung wird in der Siedehitze reduziert.

Mit salpetriger Säure bildet sich der entsprechende Diazokörper, mit Resorcin erhält man damit ein Kupplungsprodukt von oranger Farbe mit einem Stich ins Braune, β Naphtol liefert ein blaurotes Derivat. Der negative Versuch zur Darstellung des entsprechenden basischen Hydrazinderivates wurde im 1. Teil beschrieben.

4 Dimethylamido 3? acetylamido β methylcumarin.



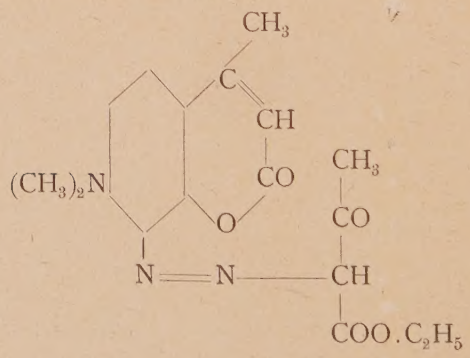
2 gr 4 Dimethylamido 3? amido β methylcumarin werden mit 20 cc Essigsäureanhydrid und 2 gr geschmolzenem Natriumacetat 1/4 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Wasser die überschüssige Säure entfernt und das Acetylderivat für die Analyse 2 mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 212/3°.

0,1368 gr Substanz gaben: 0,3241 gr CO_2 und 0,0732 gr H_2O
0,1338 gr „ „ 13,2 cc N bei 740 mm und 22°.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_3N_2$: 64,6 % C; 6,1 % H; 10,8 % N;
Gefunden 64,6 % C; 6,0 % H; 10,9 % N.

Das Acetylderivat ist löslich in Alkohol und Eisessig ohne Fluorescenz, schwer löslich in Benzol und Pyridin, unlöslich in Wasser, Aether, kaust. und kohlensauren Alkalien.

4 Dimethylamido 3? amido β methylcumarin-azo-acetessigester.



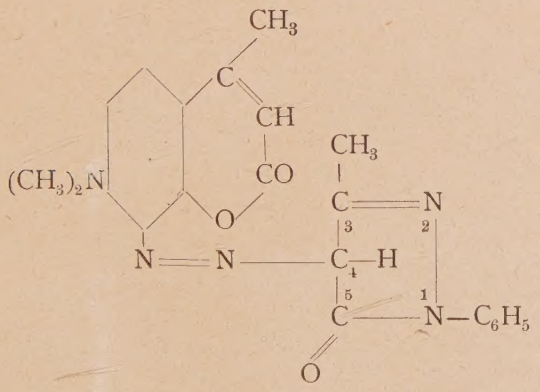
2 gr 4 Dimethylamido 3? amido β methylcumarin werden in 8 cc Salzsäure konzentr. und 32 cc Wasser gelöst, dann mit 40 cc Wasser verdünnt und unter Kühlung Natriumnitritlösung nach und nach zugefügt, bis freie salpetrige Säure nachweisbar, nach $^1/_4$ Stunde giesst man obige Diazolösung in ein Gemenge von 1,2 gr = 1 Molekül Acetessigester, 25 cc Alkohol, 400 cc Wasser und 100 cc Natriumacetatlösung 1 : 10.

Das gebildete Azoderivat fällt sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus Alkohol umkrystallisiert in orangeroten Nadeln erhalten wird, und bei 199/200° schmilzt.

0,1284 gr Substanz gaben: 0,2830 gr CO_2 und 0,0698 gr H_2O
0,1474 gr „ „ 15,6 cc N bei 741 mm und 20°.
Berechnet für $C_{18}H_{21}O_4N_3$: 60,2 % C; 5,9 % H; 11,7 % N;
Gefunden 60,1 % C; 6,1 % H; 11,8 % N.

Das Azoderivat löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Pyridin mit gelber Farbe. Ist unlöslich in Wasser, kaustischen und kohlensauren Alkalien.

3 [4 Dimethylamido 3? amido β methylcumarin-azo] 1 phenyl-3 methylpyrazolon.



1,5 gr 4 Dimethylamido 3? amido β methylcumarinazoacetessigester werden in 60 cc heissem Eisessig gelöst, dazu fügt man 0,5 gr Phenylhydrazin. Das Pyrazolonderivat fällt sofort

in roten, langen, seidenartigen Nädelchen aus und wird für die Analyse aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so feurig rote, seidenähnliche Nädelchen, welche sich beim Filtrieren und Trocknen zu einem Vliess vereinigen. Schmelzpunkt 247/8°.

0,1284 gr Substanz gaben: 0,3074 gr CO_2 und 0,0628 gr H_2O
0,1394 gr „ „ 21,9 cc N bei 741 mm und 21°.
Berechnet für $C_{22}H_{21}O_3N_5$: 65,5 % C; 5,3 % H; 17,4 % N;
Gefunden 65,3 % C; 5,5 % H; 17,4 % N.

Das Pyrazolonderivat löst sich sehr leicht in Eisessig und Pyridin mit rotoranger Farbe, ferner ist es löslich in Alkohol und Benzol mit oranger Farbe, schwerer in Aether, fast unlöslich in Wasser, kaust. und kohlensauren Alkalien.